Aus dem chemischen Institute der Universität Breslau.

Zur Kenntnis der Chromiselenate. Quantitative Fällung der Selensäure durch Bariumchlorid und Löslichkeit des Bariumselenates.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht von

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

LEONHARD SPEICH

Promotion: 24. April 1920

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Druck: Schles. Buchdruckerei- und Verlagsges. m. b. H. (Karl Vater & Co.)
Breslau 10, Matthiasstraße 12

Lebenslauf

Ich, Leonhard, Viktor, Matthias, Maria Speich, wurde am 22. April 1895 zu Rauden, Kreis Rybnik, als Sohn des Lehrers Arthur Speich und seiner Ehefrau Luzie, geb. Merttens, geboren. Ich besuchte zunächst die Bürgerschule zu Gleiwitz und trat Ostern 1905 in das Gymnasium zu Gleiwitz ein. August 1914 erhielt ich am Gymnasium zu Hindenburg das Reifezeugnis. Dann trat ich als Kriegsfreiwilliger in den Heeresdienst und wurde März 1915 aus demselben entlassen. Seit Ostern 1915 studierte ich an der hiesigen Universität Mathematik und Chemie. Mai 1917 bis Mai 1918 war ich als Chemiker in der Industrie tätig. Im Juli 1918 bestand ich das anorganische und im Febr. 1919 das organische Verbandsexamen. Seit dieser Zeit war ich mit der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt. Seit 1. Oktober 1919 bin ich Assistent am pharmazeutischen Institute der Universität.

Referent: Professor Dr. H. Biltz

Rigorosum bestanden am 17. März 1920

Gedruckt mit Genehmigung der
Philosophischen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Es sollte versucht werden, in Schwefelsäure haltigen Komplexsalzen diese durch Selensäure zu ersetzen, da beide Säuren sich sehr ähnlich verhalten.

Ich beschäftigte mich damit, die Verbindungen des dreiwertigen Chroms mit der Selensäure herzustellen und mit den entsprechenden Sulfaten zu vergleichen.

Folgende Salze wurden hergestellt und untersucht:

$[Cr\ (H_2O)_6]_2\ (SeO_4)_3 + 4\ H_2O$

$[Cr_2\ (H_2O)_{10}\ SeO_4]\ (SeO_4)_2$

$[Cr\ (H_2O)_5\ Cl]\ (SeO_4) + 3\ H_2O$

$[Cr\ Cl_2\ (H_2O)_4]\ [Cr\ (H_2O)_6]\ (SeO_4)_2$

$[Cr\ (NH_3)_6]_2\ (SeO_4)_3$

$[Cr\ (NH_3)_5\ Cl]\ SeO_4$

$[Cr\ (NH_2\ CO\ NH_2)_6]_2\ (SeO_4)_3$

$[Cr\ (C_2H_4\ (NH_2)_2)_3]_2\ (SeO_4)_3$

Außerdem wurde noch im Verlaufe der Arbeit das Aluminiumselenat $Al_2\ (SeO_4)_3 + x\ H_2O$ hergestellt, wobei $x = 18$ oder 16 Moleküle Wasser bedeuten kann.

Es zeigte sich dabei, daß die einfachen Chromiselenate sowie die Selenate mit basischem Einschlag — NH_3 usw. — im Komplexe leicht darstellbar sind. Alle sind in Wasser löslich, in Alkohol dagegen nicht. Die Selensäure ist in ihnen ionogen gebunden. Schwierig, zum Teil nicht gelungen, ist die Darstellung der Chromiselenate, die im Komplex einen sauer reagierenden Bestandteil enthalten. Hier ist das Haupthindernis anscheinend die große Löslichkeit dieser Salze. Ferner zeigen die Chromiselenate Neigung mit möglichst wenig, die Aluminiumselenate sogar ohne Kristallwasser zu kristallisieren, im Gegensatz zu den Sulfaten, die alle mehr Kristallwasser enthalten. In der Farbe und den chemischen Reaktionen stimmen die Selenate mit den Sulfaten überein.

Im Verlaufe der Arbeit zeigte sich die Notwendigkeit, eine quantitative Bestimmungsmethode für Selensäure auszuarbeiten. Ich wählte dazu die Bestimmung der Selensäure als Bariumselenat. Es ergab sich folgende Vorschrift:

„Man sorgt dafür, daß der Gehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht mehr als 1 % Selensäure ausmacht. Auch ist ein Überschuß an fremden Salzen zu vermeiden. 10 ccm der so erhaltenen Lösung versetzt man hierauf mit 40 ccm Wasser und 10 ccm 96 % Alkohol. Ferner säuert man mit 3 Tropfen verdünnter Salzsäure schwach an. Nun erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden und fällt die Selensäure mit der gerade ausreichenden Menge Bariumchlorid. Der Niederschlag wird einige Zeit stehen gelassen, dann durch einen Neubauer-Tiegel abgesaugt, vorsichtig mit etwas Wasser nachgewaschen und im Trockenschranke bei 160° bis 170° getrocknet.“

Bei den Analysen, die zur Ausarbeitung dieser Vorschrift nötig waren, zeigte es sich, daß Bariumselenat in Wasser viel mehr löslich ist als Bariumsulfat, wie im allgemeinen alle Selenate leichter löslich sind als die entsprechenden Sulfate. Die Menge des in 1 l destilliertem Wasser gelösten Bariumselenates wurde nun auf analytischem Wege und durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Hierbei ergab sich übereinstimmend eine Löslichkeit von etwa 68 mg Bariumselenat in 1 l destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur.